

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-318596

(43)Date of publication of application : 12.12.1997

(51)Int.Cl.

G01N 27/416

G01N 27/419

(21)Application number : 09-055232

(71)Applicant : NGK INSULATORS LTD

(22)Date of filing : 10.03.1997

(72)Inventor : KATO NOBUHIDE  
NAKAGAKI KUNIIHIKO

(30)Priority

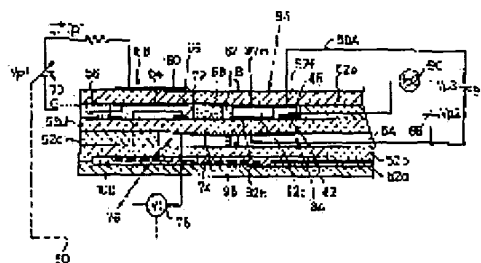
Priority number : 08 74716 Priority date : 28.03.1996 Priority country : JP

## (54) OXIDE SENSOR

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an oxide sensor for measuring the quantity of oxides in a gas to be measured with extremely high accuracy without being affected by the moisture or carbon dioxide contained in the gas to be measured.

SOLUTION: O<sub>2</sub> contained in a gas G to be measured, introduced into a first chamber 60 through a first diffusion control section 56, is removed by applying a pump voltage Vp1 between pump electrodes 64, 66. It is then introduced through a second diffusion control section 58 into a second chamber 62 where excess O<sub>2</sub> is removed by means of auxiliary electrodes 92a-92d. A predetermined pump voltage Vp2 is then applied to a detection electrode 82 arranged to satisfy a relationship dot, where (d) is the distance from the end part of the auxiliary electrodes 92a-92d on the second diffusion control section 58 side to the end part of the detection electrode 82 on the second diffusion control section 58 side and (t) is the height of the second chamber 62. Subsequently, oxides contained in the gas G to be measured are decomposed by the detection electrode 82 or a catalyst and the quantity of generated gas is measured, thus determining the concentration of the oxides.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

07.08.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]



使用後返却願います

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-318596

(43) 公開日 平成9年(1997)12月12日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
G 0 1 N 27/416  
27/419

識別記号 庁内整理番号

F I  
G 0 1 N 27/46

技術表示箇所

3 3 1  
3 2 7 E

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願平9-55232

(22) 出願日 平成9年(1997)3月10日

(31) 優先権主張番号 特願平8-74716

(32) 優先日 平8(1996)3月28日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004064

日本碍子株式会社

愛知県名古屋市長瀬区須田町2番56号

(72) 発明者 加藤 伸秀

愛知県名古屋市長瀬区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

(72) 発明者 中垣 邦彦

愛知県名古屋市長瀬区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

(74) 代理人 弁理士 千葉 剛宏 (外1名)

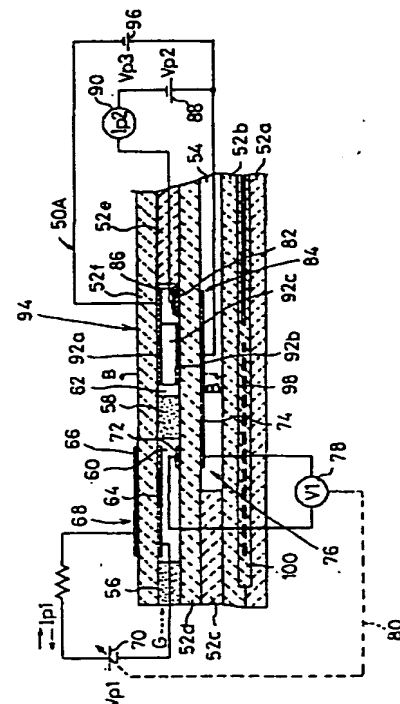
(54) 【発明の名称】 酸化物センサ

(57) 【要約】

【課題】 被測定ガスに含まれる水分や二酸化炭素等の影響を受けることなく、被測定ガス中の酸化物の量を極めて高精度に測定することのできる酸化物センサを提供する。

【解決手段】 第1拡散律速部56を介して第1室60内に導入された被測定ガスGに含まれる $O_2$ をポンプ電極64及び66間に印加したポンプ電圧 $V_{p1}$ により除去した後、第2拡散律速部58を介して被測定ガスGを第2室62に導入し、補助電極92a~92dにより余分な $O_2$ を除去する。そして、補助電極92a~92dの第2拡散律速部58側の端部から検出電極82の第2拡散律速部58側の端部までの距離を $d$ とし、第2室62の高さを $t$ としたとき、 $d \geq t$ となるように配設した検出電極82に所定のポンプ電圧 $V_{p2}$ を印加し、検出電極82あるいは触媒により被測定ガスGに含まれる酸化物を分解し、それによって発生する酸素の量を測定して酸化物の濃度を求める。

FIG. 2



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】酸素イオン伝導性固体電解質からなる基体の内外に配設される内側ポンプ電極及び外側ポンプ電極を有し、かつ、外部空間から導入された被測定ガスに含まれる酸素を、前記内側ポンプ電極及び外側ポンプ電極間に印加される制御電圧に基づいてポンピング処理する主ポンプ手段と、

酸素イオン伝導性固体電解質からなる基体の内外に配設される内側検出電極及び外側検出電極を有し、かつ、前記主ポンプ手段にてポンピング処理された後の被測定ガス中に含まれる所定ガス成分を触媒作用及び／又は電気分解により分解させ、該分解によって発生した酸素を、前記内側検出電極及び外側検出電極間に印加される測定用ポンプ電圧に基づいてポンピング処理する測定用ポンプ手段と、

酸素イオン伝導性固体電解質からなる基体の内外に配設される内側補助電極及び外側補助電極を有し、かつ、前記主ポンプ手段にてポンピング処理された後の被測定ガスに含まれる酸素を、前記内側補助電極及び外側補助電極間に印加される補助ポンプ電圧に基づいてポンピング処理する補助ポンプ手段と、

前記測定用ポンプ手段によりポンピング処理される前記酸素の量に応じて生じるポンプ電流を検出する電流検出手段とを具備し、

前記内側検出電極は、前記内側補助電極から離間した位置で、かつ、被測定ガスの下流側の位置に配設され、前記電流検出手段にて検出された前記ポンプ電流に基づいて前記被測定ガス中の前記酸化物を測定することを特徴とする酸化物センサ。

【請求項 2】酸素イオン伝導性固体電解質からなる基体の内外に配設される内側ポンプ電極及び外側ポンプ電極を有し、かつ、外部空間から導入された被測定ガスに含まれる酸素を、前記内側ポンプ電極及び外側ポンプ電極間に印加される制御電圧に基づいてポンピング処理する主ポンプ手段と、

酸素イオン伝導性固体電解質からなる基体の内外に配設される内側検出電極及び外側検出電極を有し、かつ、前記主ポンプ手段にてポンピング処理された後の被測定ガス中に含まれる所定ガス成分を触媒作用により分解させ、該分解によって発生した酸素の量と前記外側検出電極側のガスに含まれる酸素の量との差に応じた起電力を発生する濃度検出手段と、

酸素イオン伝導性固体電解質からなる基体の内外に配設される内側補助電極及び外側補助電極を有し、かつ、前記主ポンプ手段にてポンピング処理された後の被測定ガスに含まれる酸素を、前記内側補助電極及び外側補助電極間に印加される補助ポンプ電圧に基づいてポンピング処理する補助ポンプ手段と、

前記濃度検出手段により発生する前記起電力を検出する電圧検出手段を具備し、

前記内側検出電極は、前記内側補助電極から離間した位置で、かつ、被測定ガスの下流側の位置に配設され、前記電圧検出手段にて検出された前記起電力に基づいて被測定ガス中の酸化物を測定することを特徴とする酸化物センサ。

【請求項 3】請求項 1 又は 2 記載の酸化物センサにおいて、

前記主ポンプ手段にてポンピング処理された後における被測定ガスの処理空間の高さを  $t$  としたとき、前記内側検出電極は、前記内側補助電極の上流側端部から  $t$  以上離間した位置に配設されていることを特徴とする酸化物センサ。

【請求項 4】請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の酸化物センサにおいて、

前記内側検出電極の面積は、前記内側補助電極の面積の  $1/2$  以下に設定されていることを特徴とする酸化物センサ。

【請求項 5】請求項 4 記載の酸化物センサにおいて、前記内側検出電極の面積は、前記内側補助電極の面積の  $1/5$  以下に設定されていることを特徴とする酸化物センサ。

【請求項 6】請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の酸化物センサにおいて、

前記内側検出電極は、ポーラス体からなる保護層が被覆されていることを特徴とする酸化物センサ。

【請求項 7】請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の酸化物センサにおいて、

前記内側補助電極は、前記主ポンプ手段にてポンピング処理された後における被測定ガスの処理空間の少なくとも上面部及び下面部に配設され、これらが電気的に接続されることを特徴とする酸化物センサ。

【請求項 8】請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の酸化物センサにおいて、

前記内側補助電極は、酸化物に対する触媒活性の低い不活性材料からなることを特徴とする酸化物センサ。

【請求項 9】請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の酸化物センサにおいて、

前記内側ポンプ電極は、酸化物に対する触媒活性の低い不活性材料からなることを特徴とする酸化物センサ。

【請求項 10】請求項 1～9 のいずれか 1 項に記載の酸化物センサにおいて、

前記外側検出電極は、基準ガスが導入される空間に露呈する位置に配設されていることを特徴とする酸化物センサ。

【請求項 11】請求項 1～10 のいずれか 1 項に記載の酸化物センサにおいて、

前記外側検出電極は、前記外側補助電極と共通に構成されていることを特徴とする酸化物センサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、例えば、車両の排出ガスや大気中に含まれる $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 等の酸化物を測定する酸化物センサに関し、好ましくは、 $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$ を測定する酸化物センサに関する。

【0002】

【従来の技術】例えば、ガソリン車やディーゼルエンジン車等の車両から排出される排出ガス中には、一酸化窒素( $\text{NO}$ )、二酸化窒素( $\text{NO}_2$ )等の窒素酸化物( $\text{NO}_x$ )や、一酸化炭素( $\text{CO}$ )、二酸化炭素( $\text{CO}_2$ )、水( $\text{H}_2\text{O}$ )、炭化水素( $\text{C}_n\text{H}_m$ )、水素( $\text{H}_2$ )、酸素( $\text{O}_2$ )等が含まれている。この場合、 $\text{NO}$ は $\text{NO}_x$ 全体の約80%を占め、また、 $\text{NO}$ と $\text{NO}_2$ とで $\text{NO}_x$ 全体の約95%を占めている。

【0003】このような排出ガス中に含まれる $\text{HC}$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{NO}_x$ を浄化する三元触媒は、理論空燃比( $A/F=14.6$ )近傍で最大の浄化効率を示し、 $A/F$ を1.6以上に制御した場合には、 $\text{NO}_x$ の発生量は減るが、触媒の浄化効率が低下し、結果的に、 $\text{NO}_x$ の排出量が増える傾向がある。

【0004】ところで、昨今、化石燃料の有効利用、地球温暖化防止のために $\text{CO}_2$ の排出量の抑制等の市場要求が増大しており、これに対応するために燃費を向上させる必要性が高まりつつある。このような要求に対して、例えば、リーン・バーン・エンジンの研究や、 $\text{NO}_x$ 浄化触媒の研究等が行われており、その中でも $\text{NO}_x$ センサのニーズが高まっている。

【0005】従来、このような $\text{NO}_x$ を検出するものとして、 $\text{NO}_x$ 分析計がある。この $\text{NO}_x$ 分析計は、化学発光分析法を用いて $\text{NO}_x$ 固有の特性を測定するものであるが、装置自体がきわめて大がかりであり、高価となる不都合がある。また、 $\text{NO}_x$ を検出するために光学系部品を用いているため、頻繁なメンテナンスが必要である。更に、この $\text{NO}_x$ 分析計は、 $\text{NO}_x$ をサンプリングして測定するものであるために、検出素子自体を流体内に直接挿入することができず、従って、自動車の排出ガス等のように、状況が頻繁に変動する過渡現象の解析には不向きである。

【0006】そこで、これらの不具合を解消するものとして、酸素イオン伝導性固体電解質からなる基体を用いて排出ガス中の所望のガス成分を測定するようにしたセンサが提案されている。

【0007】図14は、国際公開WO95/30146号に開示されたガス分析装置の構成を示す。この装置は、細孔2を介して $\text{NO}$ を含む被測定ガスが導入される第1室4と、細孔6を介して前記第1室4から被測定ガスが導入される第2室8とを備えている。前記第1室4及び前記第2室8を構成する壁面は、酸素イオンを透過させることのできるジルコニア( $\text{ZrO}_2$ )隔壁10a、10bによって構成されている。第1室4及び第2

室8の一方の $\text{ZrO}_2$ 隔壁10aには、それぞれの室4、8内の酸素分圧を検出するための一対の測定電極12a、12b、14a、14bが配設されている。また、他方の $\text{ZrO}_2$ 隔壁10bには、各室4、8内の $\text{O}_2$ を室外に汲み出すためのポンプ電極16a、16b及び18a、18bが配設されている。

【0008】このように構成されるガス分析装置では、細孔2を介して第1室4に導入された被測定ガスGに含まれる酸素分圧が測定電極12a、12b間に生じる電位差として電圧計20により検出され、前記電位差を所定の値とすべく、ポンプ電極16a、16b間に電源22により100~200mVの電圧が印加され、これによって、第1室4内の $\text{O}_2$ が当該装置外に汲み出される。なお、この汲み出された酸素の量は、電流計24によって測定することができる。

【0009】一方、 $\text{O}_2$ の殆どが除去された被測定ガスGは、細孔6を介して第2室8に導入される。第2室8では、測定電極14a、14b間に生じる電位差を電圧計26で検出することにより、当該第2室8内の酸素分圧が測定される。また、第2室8に導入された被測定ガスG中に含まれる $\text{NO}$ は、ポンプ電極18a、18b間に電源28によって印加された電圧により、 $\text{NO} \rightarrow (1/2)\text{N}_2 + (1/2)\text{O}_2$ として分解され、そのとき発生する $\text{O}_2$ が前記ポンプ電極18a、18bによって室外に汲み出される。そのとき発生する電流値を電流計30によって検出することにより、被測定ガスG中に含まれる $\text{NO}$ の濃度が測定される。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】ところで、前記のように構成されるガス分析装置では、被測定ガスG中に含まれる酸素の濃度が高いと、ポンプ電極16a、16bによって第1室4内の $\text{O}_2$ を室外に十分に汲み出すことができず、処理されなかった必要以上の $\text{O}_2$ が $\text{NO}$ とともに第2室8内に侵入するため、 $\text{NO}$ を分解して得られる電流値に前記 $\text{O}_2$ による誤差が含まれてしまう。

【0011】そこで、第2室8に導入された余分な $\text{O}_2$ を除去するため、前記第2室8内に補助電極を配設し、前記余分な $\text{O}_2$ を除去して $\text{NO}$ のみに基づく酸素分圧を検出することで $\text{NO}$ の濃度を高精度に測定するように構成することが考えられる。

【0012】しかしながら、このように構成した場合、被測定ガスG中に含まれる $\text{H}_2\text{O}$ や $\text{CO}_2$ 等の量が多いと、その分、 $\text{NO}$ の測定値が低下してしまうという不具合がある。

【0013】即ち、第1室4に導入された $\text{H}_2\text{O}$ や $\text{CO}_2$ は、ポンプ電極16b上で、 $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + (1/2)\text{O}_2$   
 $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + (1/2)\text{O}_2$ として一部が分解され、発生した $\text{O}_2$ が前記ポンプ電極

16 a、16 bにより外部に汲み出される一方、可燃性ガスである $H_2$ やCOが第2室8に導入される。この場合、前記第2室8に導入された $H_2$ やCOが酸化されることなくポンプ電極18 bに到達すると、NOが前記ポンプ電極18 bによって分解された際に発生した $O_2$ と前記 $H_2$ やCOとが反応してしまう。この反応が生じると、前記ポンプ電極18 a、18 bにより室外に汲み出される $O_2$ の量が減少するので、電流計30に流れる電流も減少する。この場合、第2室8に侵入する $H_2$ やCOの量は、被測定ガス中の $H_2O$ や $CO_2$ の濃度により変動するので、前記第2室8の室外に汲み出される酸素の減少量は一定ではなく、NOの濃度を高精度に測定することは困難である。

【0014】本発明は、前記の不都合を克服するためになされたものであって、被測定ガスに含まれる水分や二酸化炭素等の影響を受けることなく、前記被測定ガス中の酸化物の量を極めて高精度に測定することのできる酸化物センサを提供することを目的とする。

【0015】

【課題を解決するための手段】請求項1記載の本発明に係る酸化物センサは、酸素イオン伝導性固体電解質からなる基体の内外に配設される内側ポンプ電極及び外側ポンプ電極を有し、かつ、外部空間から導入された被測定ガスに含まれる酸素を、前記内側ポンプ電極及び外側ポンプ電極間に印加される制御電圧に基づいてポンピング処理する主ポンプ手段と、酸素イオン伝導性固体電解質からなる基体の内外に配設される内側検出電極及び外側検出電極を有し、かつ、前記主ポンプ手段にてポンピング処理された後の被測定ガス中に含まれる所定ガス成分を触媒作用及び／又は電気分解により分解させ、該分解によって発生した酸素を、前記内側検出電極及び外側検出電極間に印加される測定用ポンプ電圧に基づいてポンピング処理する測定用ポンプ手段と、酸素イオン伝導性固体電解質からなる基体の内外に配設される内側補助電極及び外側補助電極を有し、かつ、前記主ポンプ手段にてポンピング処理された後の被測定ガスに含まれる酸素を、前記内側補助電極及び外側補助電極間に印加される補助ポンプ電圧に基づいてポンピング処理する補助ポンプ手段と、前記測定用ポンプ手段によりポンピング処理される前記酸素の量に応じて生じるポンプ電流を検出する電流検出手段とを具備して構成し、前記内側検出電極を、前記内側補助電極から離間した位置で、かつ、被測定ガスの下流側の位置に配設し、前記電流検出手段にて検出された前記ポンプ電流に基づいて前記被測定ガス中の前記酸化物を測定する。

【0016】これにより、まず、外部空間から導入された被測定ガスのうち、酸素が主ポンプ手段によってポンピング処理され、該酸素は所定濃度に調整される。前記主ポンプ手段にて酸素の濃度が調整された被測定ガスは、次の測定用ポンプ手段に導かれる。測定用ポンプ手

段は、導入された被測定ガス中に含まれる所定ガス成分を触媒作用及び／又は電気分解により分解させ、該分解によって発生した酸素をポンピング処理する。そして、前記測定用ポンプ手段によりポンピング処理される酸素の量に応じて該測定用ポンプ手段に生じるポンプ電流が電流検出手段により検出されることで、酸素量に応じた酸化物が測定される。

【0017】このとき、外部空間から導入された被測定ガスに含まれる $H_2O$ 、 $CO_2$ 等の一部が前記内側ポンプ電極によって分解され、可燃性ガスが発生する。この可燃性ガスは、測定対象の所定ガス成分である酸化物とともに測定用ポンプ手段の処理空間に導入される。

【0018】前記測定用ポンプ手段の処理空間には、補助ポンプ手段を構成する内側補助電極と、該内側補助電極から離間した位置で、かつ、被測定ガスの下流側の位置に前記測定用ポンプ手段を構成する内側検出電極が配設されている。この場合、前記測定用ポンプ手段の処理空間に導入された被測定ガスに含まれる酸素の量は、被測定ガスに含まれる酸素が補助ポンプ手段にて外部に汲み出される、あるいは外部空間に含まれる酸素が汲み入れられることによって一定に調整される。

【0019】そのため、前記内側補助電極から離間した位置で、かつ、被測定ガスの下流側の位置に配設された前記内側検出電極によって、酸化物が前記可燃性ガスの影響を受けることなく分解され、あるいは、測定用ポンプ手段の処理空間に配設された酸化物分解触媒によって前記酸化物が分解される。

【0020】前記酸化物の分解によって生成された酸素は、前記可燃性ガスの影響を受けることなく、前記測定用ポンプ手段を通じて前記基体を介して処理空間外に汲み出され、それによって生じるポンプ電流が電流検出手段により検出されることで、酸化物の量が高精度に測定される。

【0021】次に、請求項2記載の本発明に係る酸化物センサは、酸素イオン伝導性固体電解質からなる基体の内外に配設される内側ポンプ電極及び外側ポンプ電極を有し、かつ、外部空間から導入された被測定ガスに含まれる酸素を、前記内側ポンプ電極及び外側ポンプ電極間に印加される制御電圧に基づいてポンピング処理する主ポンプ手段と、酸素イオン伝導性固体電解質からなる基体の内外に配設される内側検出電極及び外側検出電極を有し、かつ、前記主ポンプ手段にてポンピング処理された後の被測定ガス中に含まれる所定ガス成分を触媒作用により分解させ、該分解によって発生した酸素の量と前記外側検出電極側のガスに含まれる酸素の量との差に応じた起電力を発生する濃度検出手段と、酸素イオン伝導性固体電解質からなる基体の内外に配設される内側補助電極及び外側補助電極を有し、かつ、前記主ポンプ手段にてポンピング処理された後の被測定ガスに含まれる酸素を、前記内側補助電極及び外側補助電極間に印加され

る補助ポンプ電圧に基づいてポンピング処理する補助ポンプ手段と、前記濃度検出手段により発生する前記起電力を検出する電圧検出手段を具備して構成し、前記内側検出電極を、前記内側補助電極から離間した位置で、かつ、被測定ガスの下流側の位置に配設し、前記電圧検出手段にて検出された前記起電力に基づいて被測定ガス中の酸化物を測定する。

【0022】これにより、まず、外部空間から導入された被測定ガスのうち、酸素が主ポンプ手段によってポンピング処理され、該酸素は所定濃度に調整される。前記主ポンプ手段にて酸素の濃度が調整された被測定ガスは、次の濃度検出手段に導かれ、該濃度検出手段において、酸化物分解触媒の作用によって分解された酸化物から生成された酸素の量と外側検出電極側のガスに含まれる酸素の量との差に応じた酸素濃度電池起電力が内側検出電極及び外側検出電極間に発生し、該起電力が電圧検出手段により検出されることで、酸素量に応じた酸化物が測定される。

【0023】このとき、外部空間から導入された被測定ガスに含まれる $H_2O$ 、 $CO_2$ 等の一部が前記内側ポンプ電極によって分解され、可燃性ガスが発生する。この可燃性ガスは、測定対象の所定ガス成分である酸化物とともに濃度検出手段の処理空間に導入される。

【0024】前記濃度検出手段の処理空間には、補助ポンプ手段を構成する内側補助電極と、該内側補助電極から離間した位置で、かつ、被測定ガスの下流側の位置に前記濃度検出手段を構成する内側検出電極が配設されている。この場合、前記濃度検出手段の処理空間に導入された被測定ガスに含まれる酸素の量は、被測定ガスに含まれる酸素が補助ポンプ手段にて外部に汲み出される、あるいは外部空間に含まれる酸素が汲み入れられることによって一定に調整される。

【0025】そのため、前記内側補助電極から離間した位置で、かつ、被測定ガスの下流側の位置に配設された前記内側検出電極によって、酸化物が前記可燃性ガスの影響を受けることなく分解され、あるいは、濃度検出手段の処理空間に配設された酸化物分解触媒によって前記酸化物が分解される。

【0026】そして、濃度検出手段において、前記可燃性ガスの影響を受けることなく、前記酸化物の分解によって生成された酸素の量と外側検出電極側のガスに含まれる酸素の量との差に応じた酸素濃度電池起電力が発生し、該起電力が電圧検出手段により検出されることで、酸化物の量が高精度に測定される。

【0027】前記酸化物センサにおいて、前記内側検出電極は、前記主ポンプ手段にてポンピング処理された後における被測定ガスの処理空間の高さ、即ち、測定用ポンプ手段あるいは濃度検出手段における処理空間の高さを $t$ としたとき、前記内側補助電極の上流側端部から $t$ 以上離間した位置に配設することが好ましい（請求項3

記載の発明）。

【0028】また、前記内側検出電極の面積を、前記内側補助電極の $1/2$ 以下（請求項4記載の発明）、より好ましくは、 $1/5$ 以下に設定することにより（請求項5記載の発明）、一層高精度な酸化物の測定が可能となる。

【0029】前記内側検出電極の表面をポーラス体からなる保護層で被覆することにより（請求項6記載の発明）、前記可燃性ガスによる影響を更に低下させることができる。前記保護層は、アルミナ又はジルコニアを主成分とする多孔質体で構成すると好適である。

【0030】前記内側補助電極は、前記主ポンプ手段にてポンピング処理された後における被測定ガスの処理空間の少なくとも上面部及び下面部、更には側面部に配設することで（請求項7記載の発明）、前記可燃性ガスによる影響を一層好適に排除することができる。

【0031】また、前記内側補助電極を、酸化物に対する触媒活性の低い不活性材料にて構成すると（請求項8記載の発明）、内側補助電極による $NO$ の分解を抑制することができ、これによって測定誤差が少なくなり好適である。この不活性材料としては、 $Au$ 又は $Au$ を添加した貴金属とセラミックスとのサーメットを用いることができる。

【0032】前記主ポンプ手段の処理空間（便宜的に第1室と記す）に連設される測定用ポンプ手段あるいは濃度検出手段の処理空間（便宜的に第2室と記す）は、前記第1室に対して直列又は並列な状態で複数配設することができる。そして、各第2室において、測定用ポンプ手段における電極間に印加されるポンプ電圧を測定対象とする酸化物に応じて個々に設定する、又は測定用ポンプ手段もしくは濃度検出手段に配設される分解触媒を測定対象とする酸化物に応じて個々に設定することにより、種類の異なる複数の酸化物の測定を1つのセンサで行うことができる。

【0033】前記主ポンプ手段を構成する内側ポンプ電極を、酸化物に対する触媒活性の低い不活性材料とした場合（請求項9記載の発明）、該内側ポンプ電極上での酸化物の分解反応が好適に抑制され、測定用ポンプ手段あるいは濃度検出手段を通じて高精度に酸化物を測定することができる。

【0034】また、前記主ポンプ手段に供給される前記制御電圧を、酸素濃度電池起電力が $350\text{ mV}$ 以下となるように設定することで、所望の酸素濃度に調整された被測定ガスを測定用ポンプ手段あるいは濃度検出手段の処理空間に供給することができる。

【0035】なお、本発明に係る酸化物センサでは、特に、 $NO$ 、 $NO_2$ 等の窒素酸化物を高精度に測定することができる。

【0036】各処理空間を構成する各基体の温度は、所望の酸素イオン伝導特性を付与すべく、加熱手段によ

て所定温度に加熱すると好適である。この場合、前記測定用ポンプ手段あるいは濃度検出手段の処理空間に配設される電極を、前記加熱手段側の基体上に配設すると好適である。

【0037】外部空間と主ポンプ手段の処理空間との間に被測定ガスに対して所定の拡散抵抗を付与する手段（便宜的に第1の拡散律速手段と記す）を配置し、主ポンプ手段の処理空間と測定用ポンプ手段あるいは濃度検出手段の処理空間との間に被測定ガスに対して所定の拡散抵抗を付与する手段（便宜的に第2の拡散律速手段と記す）を配置する場合においては、前記第2拡散律速部の拡散抵抗が、第1拡散律速部の拡散抵抗よりも大きく設定されることが望ましい。

【0038】測定用ポンプ手段あるいは濃度検出手段の処理空間に配設される酸化物分解触媒として、Rhサーメットを用いると好適である。また、酸化物分解触媒を電極とし、あるいは、電極とは別に触媒層として設けてもよい。

【0039】そして、本発明に係る酸化物センサにおいて、外側検出電極を基準ガスが導入される空間に露呈する位置に配設することで（請求項10記載の発明）、所定ガス成分が分解されることによって生成された酸素と基準ガスに含まれる酸素との比較を行うことができ、より正確な酸化物の検出を行うことができる。

【0040】特に、前記外側検出電極を、前記外側補助電極と共通に構成することが好ましい（請求項11記載の発明）。この場合、測定用ポンプ手段あるいは濃度検出手段における外側検出電極と外側補助電極の共通電極が、基準ガスの導入空間に露呈することになり、測定用ポンプ手段及び濃度検出手段の各検出処理における基準電極として定義することができる。これに準じて、測定用ポンプ手段及び濃度検出手段における内側検出電極を検出電極、補助ポンプ手段における内側補助電極を補助電極と定義することができる。

【0041】なお、主ポンプ手段の処理空間に配設された測定電極と、基準ガス導入空間に配設された基準電極とを有し、かつ、これら測定電極と基準電極間に生じる酸素濃淡電池起電力を検出して前記処理空間の酸素分圧を検出する酸素分圧検出手段を備え、この酸素分圧検出手段により検出された前記酸素分圧を所定の値とすべく、前記主ポンプ手段の制御電圧を制御することで、前記処理空間の被測定ガスを所定の酸素濃度とするようにしてもよい。

【0042】この場合、前記基準電極は、当該酸化物センサに併設された大気導入部の壁面に配設されると好適であり、前記外側補助電極及び外側検出電極と共通に構成されると好適である。

【0043】前記測定用ポンプ手段あるいは濃度検出手段を構成する内側検出電極は、酸化物分解触媒とすることができる。

【0044】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係る酸化物センサを例えば車両の排気ガスや大気中に含まれるNO、NO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O等の酸化物を測定する酸化物センサに適用したいいくつかの実施の形態例を図1～図13を参照しながら説明する。

【0045】まず、図1及び図2に示すように、第1の実施の形態に係る酸化物センサ50Aは、全体として、長尺な板状体形状に構成されており、ZrO<sub>2</sub>等の酸素イオン伝導性固体電解質を用いたセラミックスよりなる例えば6枚の固体電解質層52a～52fが積層されて構成され、下から1層目及び2層目が第1及び第2の基板層52a及び52bとされ、下から3層目及び5層目が第1及び第2のスペーサ層52c及び52eとされ、下から4層目及び6層目が第1及び第2の固体電解質層52d及び52fとされている。

【0046】具体的には、第2の基板層52b上に第1のスペーサ層52cが積層され、更に、この第1のスペーサ層52c上に第1の固体電解質層52d、第2のスペーサ層52e及び第2の固体電解質層52fが順次積層されている。

【0047】第2の基板層52bと第1の固体電解質層52dとの間には、酸化物測定の基準となる基準ガス、例えば大気を導入される空間（基準ガス導入空間）54が、第1の固体電解質層52dの下面、第2の基板層52bの上面及び第1のスペーサ層52cの側面によって区画、形成されている。

【0048】また、第1及び第2の固体電解質層52d及び52f間に第2のスペーサ層52eが挟設されると共に、第1及び第2の拡散律速部56及び58が挟設されている。

【0049】そして、第2の固体電解質層52fの下面、第1及び第2の拡散律速部56及び58の側面並びに第1の固体電解質層52dの上面によって、被測定ガスG中の酸素分圧を調整するための第1室60が区画、形成され、第2の固体電解質層52fの下面、第2の拡散律速部58の側面、第2のスペーサ層52eの側面並びに第1の固体電解質層52dの上面によって、被測定ガスG中の酸素分圧を微調整し、更に被測定ガスG中の酸化物、例えば窒素酸化物（NO<sub>x</sub>）を測定するための第2室62が区画、形成される。

【0050】外部空間と前記第1室60は、第1の拡散律速部56を介して連通され、第1室60と第2室62は、前記第2の拡散律速部58を介して連通されている。

【0051】ここで、前記第1及び第2の拡散律速部56及び58は、第1室60及び第2室62にそれぞれ導入される被測定ガスGに対して所定の拡散抵抗を付与するものであり、例えば、被測定ガスGを導入することができる多孔質材料又は所定の断面積を有した小孔からな



る通路として形成することができる。また、第1及び第2の固体電解質層52d及び52fの間隔が狭い場合には、前記第1室60と第2室62とが連続する平坦空間であってもよい。

【0052】特に、第2の拡散律速部58内には、 $ZrO_2$ 等からなる多孔質体が充填、配置されて、前記第2の拡散律速部58の拡散抵抗が前記第1の拡散律速部56における拡散抵抗よりも大きくされている。

【0053】そして、前記第2の拡散律速部58を通じて、第1室60内の雰囲気ガスが所定の拡散抵抗の下に第2室62内に導入される。従って、この酸化物センサ50Aにおいては、外部空間に存する被測定ガスGが酸化物センサ50A内に導入される方向が、第1の拡散律速部56→第1室60→第2の拡散律速部58→第2室62の方向であり、この方向は、被測定ガスGの下流方向と定義することができる。

【0054】また、前記第2の固体電解質層52fの下面のうち、前記第1室60を形づくる下面全面に、平面ほぼ矩形状の多孔質サーメット電極からなる内側ポンプ電極64が形成され、前記第2の固体電解質層52fの上面のうち、前記内側ポンプ電極64に対応する部分に、外側ポンプ電極66が形成されており、これら内側ポンプ電極64、外側ポンプ電極66並びにこれら両電極64及び66間に挟まれた第2の固体電解質層52fにて電気化学的なポンプセル、即ち、主ポンプセル68が構成されている。

【0055】そして、前記主ポンプセル68における内側ポンプ電極64と外側ポンプ電極66間に、外部の可変電源70を通じて所望の制御電圧（ポンプ電圧） $V_p$ を印加して、外側ポンプ電極66と内側ポンプ電極64間に正方向あるいは負方向にポンプ電流 $I_p$ を流すことにより、前記第1室60内における雰囲気中の酸素を外部空間に汲み出し、あるいは外部空間の酸素を第1室60内に汲み入れることができるようになっている。

【0056】また、前記第1の固体電解質層52dの上面のうち、前記第1室60を形づくる上面であって、かつ第2の拡散律速部58に近接する部分に、平面ほぼ矩形状の多孔質サーメット電極からなる測定電極72が形成され、前記第1の固体電解質層52dの下面のうち、基準ガス導入空間54に露呈する部分に基準電極74が形成されており、これら測定電極72、基準電極74及び第1の固体電解質層52dによって、電気化学的なセンサセル、即ち、制御用酸素分圧検出セル76が構成されている。

【0057】この制御用酸素分圧検出セル76は、第1室60内の雰囲気と基準ガス導入空間54内の基準ガス（大気）との間の酸素濃度差に基づいて、測定電極72と基準電極74との間に発生する起電力を電圧計78にて測定することにより、前記第1室60内の雰囲気中の酸素分圧が検出できるようになっている。

【0058】即ち、基準電極74及び測定電極72間に生じる電圧 $V_1$ は、基準ガス導入空間54に導入される基準ガスの酸素分圧と、第1室60内の被測定ガスの酸素分圧との差に基づいて生じる酸素濃度電池起電力であり、ネルンストの式として知られる

$$V_1 = RT / 4F \cdot \ln (P_1(O_2) / P_0(O_2))$$

R：気体定数

T：絶対温度

F：ファラデー数

$P_1(O_2)$ ：第1室60内の酸素分圧

$P_0(O_2)$ ：基準ガスの酸素分圧

の関係を有している。そこで、前記ネルンストの式に基づく電圧 $V_1$ を電圧計78によって測定することで、第1室60内の酸素分圧を検出することができる。

【0059】前記検出された酸素分圧値は可変電源70のポンプ電圧をフィードバック制御系80を通じて制御するために使用され、具体的には、第1室60内の雰囲気中の酸素分圧が、次の第2室62において酸素分圧の制御を行い得るのに十分な低い所定の値となるように、主ポンプセル68のポンプ動作が制御される。

【0060】なお、前記内側ポンプ電極64及び外側ポンプ電極66は、第1室60内に導入された被測定ガスG中の $NO_x$ 、例えば、NOに対する触媒活性が低い不活性材料により構成される。具体的には、前記内側ポンプ電極64及び外側ポンプ電極66は、多孔質サーメット電極にて構成することができ、この場合、Pt等の金属と $ZrO_2$ 等のセラミックスとから構成されることになるが、特に、被測定ガスGに接触する第1室60内に配置される内側ポンプ電極64及び測定電極72は、測定ガス中のNO成分に対する還元能力を弱めた、あるいは還元能力のない材料を用いる必要があり、例えば $La_3CuO_4$ 等のペロブスカイト構造を有する化合物、あるいはAu等の触媒活性の低い金属とセラミックスのサーメット、あるいはAu等の触媒活性の低い金属とPt族金属とセラミックスのサーメットで構成されることが好ましい。更に、電極材料にAuとPt族金属の合金を用いる場合は、Au添加量を金属成分全体の0.03～35vol%にすることが好ましい。

【0061】また、前記第1の実施の形態に係る酸化物センサ50Aにおいては、前記第1の固体電解質層52dの上面のうち、前記第2室62を形づくる上面であって、かつ第2の拡散律速部58から離間した部分に、平面ほぼ矩形状の多孔質サーメット電極からなる検出電極82が形成され、該検出電極82、前記基準電極74及び第1の固体電解質層52dによって、電気化学的なポンプセル、即ち、測定用ポンプセル84が構成される。更に、前記測定用ポンプセル84における検出電極82を被覆するように、例えば多孔質 $Al_2O_3$ 層あるいは多孔質 $ZrO_2$ 層等の保護層86が形成されている。

【0062】前記検出電極82は、窒素酸化物分解触媒、例えばRhサーメット、あるいは触媒活性の低い材料、あるいは触媒活性の低い材料の近傍に窒素酸化物分解触媒を配置する等の構成を適宜選択できる。本実施の形態においては、検出電極82は、目的ガス成分たるNO<sub>x</sub>を還元し得る金属であるRhとセラミックスとしてのジルコニアからなる多孔質サーメットにて構成されている。

【0063】これによって、保護層86を通じて検出電極82側に導入された被測定ガスG中に存在するNO<sub>x</sub>は、前記検出電極82の触媒作用にて分解されることになる。そして、検出電極82と基準電極74間には、前記検出電極82によって分解されたNO<sub>x</sub>から生成されたO<sub>2</sub>を基準ガス導入空間54側に十分に汲み出すことができるレベルの一定電圧V<sub>p2</sub>が直流電源88を通じて印加される。この直流電源88は、保護層86により制限されたNO<sub>x</sub>の流入下において、測定用ポンプセル84で分解時に生成した酸素のポンピングに対して限界電流を与える大きさの電圧を印加できるようになっている。

【0064】これにより、前記測定用ポンプセル84には、該測定用ポンプセル84のポンプ動作によって汲み出された酸素の量に応じたポンプ電流I<sub>p2</sub>が流れ、このポンプ電流I<sub>p2</sub>は、電流計90によって検出される。

【0065】なお、前記検出電極82及び基準電極74間に、NO<sub>x</sub>を分解するのに十分なポンプ電圧を印加するか、あるいは、第2室62内にNO<sub>x</sub>を分解する酸化物分解触媒を配設し、ポンプ電圧及び/又は酸化物分解触媒の作用下に生成されたO<sub>2</sub>を、所定のポンプ電圧により第2室62から汲み出すようにしてもよい。

【0066】更に、この第1の実施の形態に係る酸化物センサ50Aにおいては、第2室62の内壁面に形成された多孔質サーメット電極からなる補助電極92a～92dと、前記基準電極74と、第2の固体電解質層52f、第2のスペーサ層52e及び第1の固体電解質層52dによって、電気化学的なポンプセル、即ち、補助ポンプセル94が構成されている。

【0067】そして、前記補助ポンプセル94における補助電極92a～92dと基準電極74間に、直流電源96を通じて補助ポンプ電圧V<sub>p3</sub>が印加されることにより、第2室62に導入された余分なO<sub>2</sub>を室外に汲み出すことができるようになっている。

【0068】前記補助電極92a～92dは、図3及び図4に示すように、第2室62の内壁面を囲繞するようにして相互に連続し、当該第2室62を構成する壁面の上面部である第2の固体電解質層52f上に配設される補助電極92aと、下面部である第1の固体電解質層52d上に配設される補助電極92bと、側面部である第2のスペーサ層52e上に配設される補助電極92c及

び92dとが連続形成されて構成される。

【0069】また、補助電極92a～92dは、前記主ポンプセル68における内側ポンプ電極64と同様に、被測定ガスG中のNO<sub>x</sub>成分に対する還元能力を弱めた、あるいは還元能力のない材料を用いている。この場合、例えばLa<sub>3</sub>CuO<sub>4</sub>等のペロブスカイト構造を有する化合物、あるいはAu等の触媒活性の低い金属とセラミックスのサーメット、あるいはAu等の触媒活性の低い金属とPt族金属とセラミックスのサーメットで構成されることが好ましい。更に、電極材料にAuとPt族金属の合金を用いる場合は、Au添加量を金属成分全体の0.03～35vol%にすることが好ましい。

【0070】なお、図5又は図6に示すように、前記補助電極92a～92dを、上面部の補助電極92a又は下面部の補助電極92bのいずれか一方の1つの電極のみで構成してもよく、また、上下両面部の補助電極92a及び92bと、側面の補助電極92c又は92dのいずれか一方の3つの電極にて構成してもよい。

【0071】ここで、前記検出電極82は、図4に示すように、前記補助電極92a～92dの第2拡散律速部58側の端部から前記検出電極82の第2拡散律速部58側の端部までの距離をdとし、前記第2室62の高さをtとして、

$$d \geq t$$

となるように配置される。

【0072】また、前記検出電極82は、その面積が前記補助電極92a～92dの面積の略1/5に設定される。なお、検出電極82の面積を補助電極92a～92dの1/5以下、あるいは、1/2以下としてもよい。前記検出電極82は、Rhサーメットからなり、その表面を被覆する保護層86は、被測定ガスG中に含まれる可燃性ガスと測定対象ガスである酸化物の分解によって生じるO<sub>2</sub>との反応を抑制するものであり、好適には、アルミナ又はジルコニアを主成分とする多孔質体からなる。

【0073】また、この第1の実施の形態に係る酸化物センサ50Aにおいては、図2に示すように、第1及び第2の基板層52a及び52bにて上下から挟まれた形態において、外部からの給電によって発熱するヒータ98が埋設されている。このヒータ98は、酸素イオンの伝導性を高めるために設けられるもので、該ヒータ98の上下面には、第1及び第2の基板層52a及び52bとの電気的絶縁を得るために、アルミナ等のセラミックス層100が形成されている。

【0074】前記ヒータ98は、第1室60から第2室62の全体にわたって配設されており、これによって、第1室60及び第2室62がそれぞれ所定の温度に加熱され、併せて主ポンプセル68、制御用酸素分圧検出セル76、測定用ポンプセル84及び補助ポンプセル94も所定の温度に加熱、保持されるようになっている。

【0075】第1の実施の形態に係る酸化物センサ50Aは、基本的には以上のように構成されるものであり、次にその作用効果について説明する。

【0076】酸化物の測定に先立ち、当該酸化物センサ50Aを、第1室60内に被測定ガスGを導入できる状態に設定する。次いで、ヒータ98に通電し、第1及び第2の固体電解質層52d及び52fを所望の状態に活性化する。

【0077】次に、前記のように設定した酸化物センサ50Aに対して被測定ガスGを導入することにより、前記被測定ガスG中に含まれる酸化物の測定を開始する。

【0078】第1拡散律速部56を介して所定の拡散抵抗のもとに第1室60内に導入された被測定ガスGは、可変電源70によって内側ポンプ電極64及び外側ポンプ電極66間に印加された所定のポンプ電圧Vp1によって、その中に含まれる酸素分圧が所定値に制御される。

【0079】即ち、第1室60内の酸素分圧は、電圧計78によって検出される基準電極74、測定電極72間の電圧V1に基づいて測定することができる。この電圧V1は、前述したネルンストの式で規定される酸素濃度電池起電力であり、この電圧V1が、例えば、350mV以下となるように可変電源70のポンプ電圧Vp1をフィードバック制御系80を通じて制御することで、第1室60内の酸素分圧が所定値に制御される。

【0080】第1室60内で所定の酸素分圧に制御された被測定ガスGは、第1拡散律速部56よりも拡散抵抗が大きく設定された第2拡散律速部58を介して第2室62に導入される。

【0081】第2室62には、補助電極92a～92dが配設されており、導入された被測定ガスGに含まれる余分なO<sub>2</sub>が直流電源96によって前記補助電極92a～92dと基準電極74間に印加される所定の補助ポンプ電圧Vp3により室外に汲み出される。

【0082】一方、余分なO<sub>2</sub>が除去された前記被測定ガスGに含まれる酸化物は、基準電極74と検出電極82との間に直流電源88によって印加された所定の測定用ポンプ電圧Vp2により、あるいは、第2室62に配設した酸化物分解触媒によって分解され、それによって発生したO<sub>2</sub>が第1の固体電解質層52dを介して基準ガス導入空間54側に汲み出される。このとき、酸素イオンの移動によって生じた電流値Ip2は、電流計90によって測定され、この電流値Ip2から被測定ガスG中に含まれる所定の酸化物、例えば、NO、NO<sub>2</sub>等のNO<sub>x</sub>の濃度が測定されることになる。

【0083】第1室60では、前述したように、内側ポンプ電極64上でH<sub>2</sub>OやCO<sub>2</sub>が分解されることで、H<sub>2</sub>やCO等の可燃性ガスが生成されている。この可燃性ガスは、被測定ガスGとともに第2室62に導入される。この場合、第1の実施の形態に係る酸化物センサ5

0Aでは、第2室62内に配設される酸化物を測定するための検出電極82を前記補助電極92a～92dよりも第2拡散律速部58から離間した位置に設定し、前記検出電極82の面積を補助電極92a～92dの1/2以下に設定し、更に、前記検出電極82の表面に保護層86を被覆するようにしているため、前記検出電極82上で酸化物が分解して得られるO<sub>2</sub>と被測定ガスGに含まれる前記可燃性ガスとの反応が抑制され、前記酸化物の量を極めて高精度に測定することができる。

【0084】ここで、図7A、図7B～図10に、実験結果を示す。

【0085】図7Aは、比較例における実験結果であり、補助電極92aのみとし、前記補助電極92aと検出電極82との面積比を1:1に設定し、補助電極92a及び検出電極82の第2拡散律速部58からの距離を同じに設定し(d=0)、前記検出電極82に保護層86を設けない構成として、H<sub>2</sub>O及びNOを含む被測定ガスGを導入したときの前記補助電極92a及び基準電極74間に流れる電流a1と、検出電極82及び基準電極74間に流れる電流a2とを測定した。

【0086】この比較例においては、被測定ガスG中のH<sub>2</sub>Oの濃度が上昇するのに従って、NOの濃度を示す電流a2が減少している一方、補助電極92aの電流a1が増加した。

【0087】図7Bは、図4に示す第1の実施の形態に係る酸化物センサ50Aと同様の構成を有する第1実施例の場合を示し、補助電極92a～92dと検出電極82との面積比を10:1に設定し、検出電極82を補助電極92a～92dよりも第2拡散律速部58から距離d(d=5t、図4参照)だけ離間させ、前記検出電極82に保護層86を設けた構成とし、図7Aと同一の被測定ガスGを導入させ、補助電極92a～92d及び基準電極74間に流れる電流A1と、検出電極82及び基準電極74間に流れる電流A2とを測定した結果を示す。

【0088】この第1実施例においては、被測定ガスG中のH<sub>2</sub>Oの濃度によらず、電流A1及びA2が略一定であった。

【0089】図8は、図6に示す第1の実施の形態に係る酸化物センサ50Aと同様の構成を有する第2実施例の場合を示し、補助電極92a～92dと検出電極82との面積比を5:1に設定し、検出電極82を補助電極92a～92dよりも第2拡散律速部58から距離d(d=2t、図4参照)だけ離間させ、前記検出電極82に保護層86を設けた構成とし、図7A、図7Bと同一の被測定ガスGを導入させ、補助電極92a～92d及び基準電極74間に流れる電流B1と、検出電極82及び基準電極74間に流れる電流B2とを測定した結果を示す。

【0090】この第2実施例においても、被測定ガスG

中の $H_2O$ の濃度によらず、電流 $B_1$ 及び $B_2$ の変動は極めて少ないという結果が得られた。

【0091】図9は、図6に示す第1の実施の形態に係る酸化物センサ50Aと同様の構成を有する第3実施例の場合を示し、補助電極92a～92dと検出電極82との面積比を2:1に固定し、補助電極92a～92dの端部に対する検出電極82の端部の離間する距離 $d$ を変えて測定した。この第3実施例においては、 $d \geq t$ において酸素濃度の変動が相当に少なくなった。

【0092】図10は、図6に示す第1の実施の形態に係る酸化物センサ50Aと同様の構成を有する第4実施例の場合を示し、補助電極92a～92dの端部に対する検出電極82の端部の離間する距離 $d$ を $d = t$ に固定し、補助電極92a～92dと検出電極82との面積比を変えて測定した結果を示す。

【0093】この第4実施例においては、面積比が2:1以上において酸素濃度の変動が相当に少なくなった。

【0094】以上の結果から、図7Aに示す比較例は、検出電極82と補助電極92a～92dとを第2拡散律速部58から同じ距離( $d = 0$ )だけ離間させ、あるいは、前記検出電極82と前記補助電極92a～92dとの面積比を1:1とした場合であるが、この構成においては、例えば、第1室60に導入された被測定ガスGに含まれる $H_2O$ の一部が内側ポンプ電極64によって分解されて $H_2$ が発生し、この $H_2$ が測定対象ガスであるNOとともに第2室62に導入され、前記NOが検出電極82上で分解されて発生する $O_2$ と反応して再び $H_2O$ になることが想定される。

【0095】この場合、検出電極82近傍での酸素濃度が低下するために、逆に外部から第1及び第2の固体電解質層52d及び52fを介して $O_2$ が汲み込まれることになり、これによって電流 $a_2$ が減少することになる。一方、補助電極92aの電流 $a_1$ は、汲み込まれた前記 $O_2$ を汲み出すために増加する。従って、NOの濃度を示す電流 $a_2$ が被測定ガスGに含まれる $H_2O$ の濃度に依存して変動してしまうため、高精度なNOの濃度検出ができない。

【0096】これに対して、図7Bに示す第1実施例では、前記検出電極82を前記補助電極92a～92dよりも前記第2拡散律速部58から所定距離以上、好適には、 $d \geq t$ となる距離 $d$ 以上離間させることにより、 $H_2$ が検出電極82に到達しにくい状態となる。また、前記検出電極82の表面を保護層86で被覆することにより、検出電極82そのものに $H_2$ が到達することが好適に抑制される。更に、検出電極82の面積を補助電極92a～92dよりも少なく、好適には、検出電極82の面積を補助電極92a～92dの面積の $1/2$ 以下に設定することにより、前記検出電極82の近傍における $H_2O$ と $O_2$ との反応が生じにくくなる。

【0097】これらの理由から、 $H_2$ がNOから生じた

$O_2$ と殆ど反応することがなく、この結果、検出電極82の電流値から被測定ガスGに含まれるNOの量を $H_2O$ の濃度によらず高精度に検出することができる。同様に、 $CO_2$ から生じた可燃性ガスに影響されることなく、NO、 $NO_2$ 等の酸化物の濃度を高精度に測定することができる。

【0098】なお、上述した第1の実施の形態に係る酸化物センサ50Aにおいては、第1室60に対して第2室62が1つだけ連結された場合について説明したが、前記第1室60に対して前記第2室62を複数連結し、種類の異なる複数の酸化物を同時に測定するように構成することもできる。

【0099】例えば、第2室62に対して、拡散律速部を介して前記第2室62と同一構成からなる第3室を直列に連結して設け、かつ、前記第2室62の検出電極82に印加される測定用ポンプ電圧 $V_p2$ と異なるポンプ電圧を前記第3室の電極に印加することにより、第2室62とは種類の異なる酸化物の測定を行うことができる。なお、これらの酸化物としては、例えば、NO、 $NO_2$ 、 $CO_2$ 、 $H_2O$ 、 $SO_2$ 等を掲げることができる。また、前記第3室は、前記第2室62に対して並列に連結するようにしてもよい。

【0100】次に、図11を参照しながら第2の実施の形態に係る酸化物センサ50Bについて説明する。なお、図2と対応するものについては同符号を付してその重複説明を省略する。

【0101】この第2の実施の形態に係る酸化物センサ50Bは、図11に示すように、前記第1の実施の形態に係る酸化物センサ50A(図2参照)とほぼ同様の構成を有するが、測定用ポンプセル84に代えて、測定用酸素分圧検出セル102が設けられている点で異なる。

【0102】この測定用酸素分圧検出セル102は、第1の固体電解質層52dの上面のうち、前記第2室62を形づくる上面に形成された検出電極104と、前記第1の固体電解質層52dの下面に形成された前記基準電極74と、前記第1の固体電解質層52dによって構成されている。

【0103】この場合、測定用酸素分圧検出セル102における検出電極104と基準電極74との間に、検出電極104の周りの雰囲気と基準電極74の周りの雰囲気との間の酸素濃度差に応じた起電力(酸素濃度電池起電力) $V_2$ が発生することとなる。

【0104】従って、前記検出電極104及び基準電極74間に発生する起電力(電圧) $V_2$ を電圧計106にて測定することにより、検出電極104の周りの雰囲気中の酸素分圧、換言すれば、被測定ガス成分( $NO_x$ )の還元又は分解によって発生する酸素によって規定される酸素分圧が電圧値 $V_2$ として検出される。

【0105】そして、この起電力 $V_2$ の変化の度合いが、 $NO_x$ 濃度を表すことになる。つまり、前記検出電

極104と基準電極74と第1の固体電解質層52dとから構成される測定用酸素分圧検出セル102から出力される起電力V2が、被測定ガスG中のNO<sub>x</sub>濃度を表すことになる。

【0106】従って、前記構成を有する第2の実施の形態に係る酸化物センサ50Bにおいては、前記第2室62内において酸素分圧が制御された被測定ガスGは、保護層86を通じて所定の拡散抵抗の下に、検出電極104に導かれることとなる。

【0107】この場合、前記第1の実施の形態に係る酸化物センサ50Aと同様に、第2室62内の雰囲気中の酸素分圧が、実質的に被測定ガス成分(NO<sub>x</sub>)が還元又は分解され得ない状況下で、かつ目的成分量の測定に実質的に影響がない低い酸素分圧値とされ、第1室60における主ポンプセル68の働きにより、この第2室62内に導入される酸素の量の変化は、被測定ガスGの変化よりも大幅に縮小されるため、第2室62における酸素分圧は精度よく一定に制御される。

【0108】従って、被測定ガスGの酸素濃度が大きく変化したとしても、測定用酸素分圧検出セル102から電圧計106を通じて正確にNO<sub>x</sub>濃度を測定することが可能となる。

【0109】ここで、図12の特性図を参照しながら前記第2の実施の形態に係る酸化物センサ50Bの検出原理を説明する。

【0110】まず、外部空間のNO濃度が0ppmのとき、第1室60内の雰囲気中の酸素分圧が $1.3 \times 10^{-7}$ atm、即ち、起電力V1 $\approx$ 約300mVに保たれるように、主ポンプセル68におけるポンプ電圧Vp1を制御する。

【0111】次に、補助ポンプセル94に印加される設定電圧Vp3を460mVに設定する。補助ポンプセル94の作用により、第2室62内の酸素分圧は、 $6.1 \times 10^{-11}$ atmに制御され、その結果、前記測定用酸素分圧検出セル102における検出電極104と基準電極74との間の起電力V2は約460mVとなる。

【0112】この場合、第2室62内の酸素分圧が $6.1 \times 10^{-11}$ atmであっても、第1室60内の酸素分圧が $1.3 \times 10^{-7}$ atmであるため、可燃ガス成分は第1室60内で酸化され、NO<sub>x</sub>感度に影響しない。

【0113】そして、外部空間のNO濃度が徐々に増加すると、前記検出電極104も上述した測定用ポンプセル84(図2参照)における検出電極82と同様に、NO<sub>x</sub>還元触媒として機能することから、前記検出電極104では、NOの還元又は分解反応が引き起こされ、該検出電極104の周りの雰囲気中の酸素濃度が上がり、これによって、検出電極104と基準電極74間に発生する起電力V2が徐々に低下することとなる。図12の特性図では、NO濃度が例えば300ppm、500ppm、1000ppmというように増加するにつれて、

電圧計106にて検出される起電力V2は、300mV、250mV、220mVというように徐々に低下している。

【0114】前記起電力V2の低下の度合いが、NO濃度を表すことになる。つまり、前記検出電極104と基準電極74と第1の固体電解質層52dとから構成される測定用酸素分圧検出セル102から出力される起電力V2が、被測定ガスG中のNO濃度を表すことになる。

【0115】次に、一つの実験例を示す。この実験例は、実施例と比較例を用意し、基本ガス成分がNO-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-N<sub>2</sub>系である被測定ガスG中のH<sub>2</sub>O濃度を0~25%に変化させたときに測定用酸素分圧検出セル102において発生する起電力V2の変化をみたものである。

【0116】ここで、実施例は、前記第2の実施の形態に係る酸化物センサ50Bと同じ構成を有し、かつ、補助電極92a~92dと検出電極104との面積比を10:1に設定し、検出電極104を補助電極92a~92dよりも第2拡散律速部58から距離d(d=5t、図4参照)だけ離間させ、更に前記検出電極104に保護層86を設けた構成を有する。

【0117】一方、比較例は、前記第2の実施の形態に係る酸化物センサ50Bにおいて、補助電極92aのみとし、前記補助電極92aと検出電極104との面積比を1:1に設定し、補助電極92a及び検出電極104の第2拡散律速部58からの距離を同じに設定し(d=0)、更に、前記検出電極104に保護層86を設けない構成を有する。

【0118】なお、この実験例においては、主ポンプセル68のポンプ電圧Vp1(起電力V1と等価)を300mV、補助ポンプセル94の補助ポンプ電圧Vp3を460mVとしている。

【0119】この実験例の実験結果を図13に示す。この図13において、実線で示す特性Hが実施例の実験結果を示し、破線で示す特性hが比較例の実験結果を示す。

【0120】この図13の実験結果から明らかなように、比較例においては、起電力V2は、被測定ガスG中のH<sub>2</sub>O濃度が高くなるに従って上昇し、例えばH<sub>2</sub>O濃度が0%の場合、起電力は300mVであるが、H<sub>2</sub>O濃度が25%になると、起電力は約420mVとなっている。

【0121】これに対して、実施例においては、補助ポンプセル94における補助電極92a~92dと検出電極104との面積比が10:1であることと、検出電極104を補助電極92a~92dよりも第2拡散律速部58から距離d=5tだけ離間させ、更に前記検出電極104に保護層86を設けていることから、被測定ガスG中のH<sub>2</sub>O濃度が0~25%に変化しても、測定用酸素分圧検出セル102にて発生する起電力V2の変化は

ほとんどなく、起電力 $V_2$ の $H_2O$ 依存性が非常に小さくなっていることがわかる。

【0122】これにより、被測定ガス $G$ 中に $NO$ 成分を含めた場合において、その $NO$ 量に応じた起電力 $V_2$ が、測定用酸素分圧検出セル102を構成する検出電極104と基準電極74との間に発生し、この起電力 $V_2$ を検出することによって、正確な $NO$ 量を求めることができる。

【0123】このように、第2の実施の形態に係る酸化物センサ50Bにおいても、前記第1の実施の形態に係る酸化物センサ50Aと同様に、第2室62内に配設される酸化物を測定するための検出電極104を前記補助電極92a～92dよりも第2拡散律速部58から離れた位置に設定し、前記検出電極104の面積を補助電極92a～92dの1/2以下に設定し、更に、前記検出電極104の表面に保護層86を被覆するようにしているため、前記検出電極104上で酸化物が分解して得られる $O_2$ と被測定ガス $G$ に含まれる前記可燃性ガスとの反応が抑制され、前記酸化物の量を極めて高精度に測定することができる。

【0124】なお、この発明に係る酸化物センサは、上述の実施の形態に限らず、この発明の要旨を逸脱することなく、種々の構成を採り得ることはもちろんである。

【0125】

【発明の効果】本発明の酸化物センサによれば、第2室内に余分な酸素を除去するための補助電極を設けるとともに、第2室内の第3酸素ポンピング手段を構成する電極を、被測定ガスが導入される第2拡散律速部から前記補助電極よりも所定距離以上離間して配設することにより、可燃性ガスの干渉を一層好適に回避してより高精度な酸化物の測定が可能となる。また、前記電極の面積を前記補助電極の1/2以下とすることにより、被測定ガスに含まれる水や二酸化炭素等から生じる可燃性ガスの影響を受けることなく、酸化物の濃度を高精度に測定することができる。更に、前記電極をポーラス体からなる保護層で被覆することにより、干渉を更に回避し、一層高精度な酸化物の測定が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】第1の実施の形態に係る酸化物センサを示す平面図である。

【図2】図1におけるA-A線上の断面図である。

【図3】図2におけるB-B線上の断面図である。

【図4】第1の実施の形態に係る酸化物センサの要部を示す拡大断面図である。

【図5】第1の実施の形態に係る酸化物センサの要部の他の実施形態を示す拡大断面図である。

【図6】第1の実施の形態に係る酸化物センサの要部の更に他の実施形態を示す拡大断面図である。

【図7】図7Aは、比較例において、補助電極に流れる

電流値と検出電極に流れる電流値と $H_2O$ の濃度との関係を示す特性図であり、図7Bは、第1実施例において、補助電極に流れる電流値と検出電極に流れる電流値と $H_2O$ の濃度との関係を示す特性図である。

【図8】第2実施例において、補助電極に流れる電流値と検出電極に流れる電流値と $H_2O$ の濃度との関係を示す特性図である。

【図9】第3実施例において、補助電極と検出電極との面積比を固定し、第2拡散律速部からの検出電極の距離を変えた場合における検出電極の電流値と $H_2O$ の濃度との関係を示す特性図である。

【図10】第4実施例において、第2拡散律速部からの検出電極の距離を固定し、補助電極と検出電極との面積比を変えた場合における検出電極の電流値と $H_2O$ の濃度との関係を示す特性図である。

【図11】第2の実施の形態に係る酸化物センサを示す断面図である。

【図12】第2の実施の形態に係る酸化物センサにおいて、 $NO$ 濃度の変化に対する測定用酸素分圧検出セルにて発生する起電力の変化を示す特性図である。

【図13】第2の実施の形態に係る酸化物センサについての一つの実験例を示すもので、被測定ガスの $H_2O$ 濃度と測定用酸素分圧検出セルに生じる起電力 $V_2$ との関係を示す特性図である。

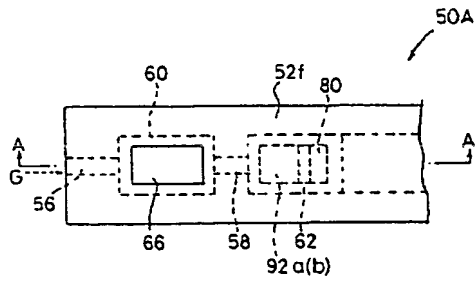
【図14】従来技術に係るガス分析装置の断面構成図である。

【符号の説明】

50A、50B…酸化物センサ	52a…第1の基板層
52b…第2の基板層	52c…第1のスペーサ層
52d…第1の固体電解質層	52e…第2のスペーサ層
52f…第2の固体電解質層	54…基準ガス導入空間
56…第1の拡散律速部	58…第2の拡散律速部
60…第1室	62…第2室
64…内側ポンプ電極	66…外側ポンプ電極
68…主ポンプセル	70…可変電源
72…測定電極	74…基準電極
76…制御用酸素分圧検出セル	82…検出電極
84…測定用ポンプセル	92a～92d…補助電極
94…補助ポンプセル	98…ヒータ
102…測定用酸素分圧検出セル	104…検出電極

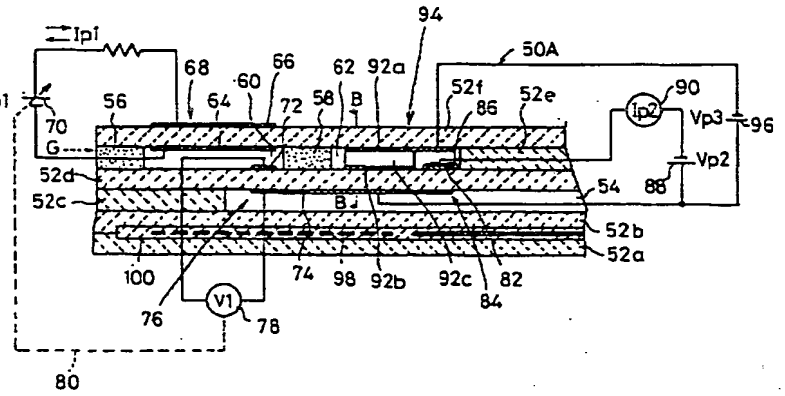
【図1】

FIG.1



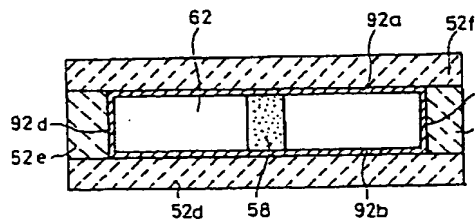
【図2】

FIG. 2



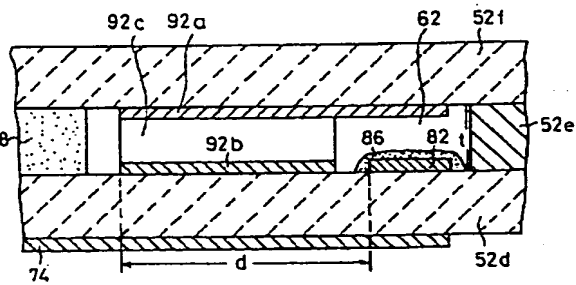
【図3】

FIG. 3



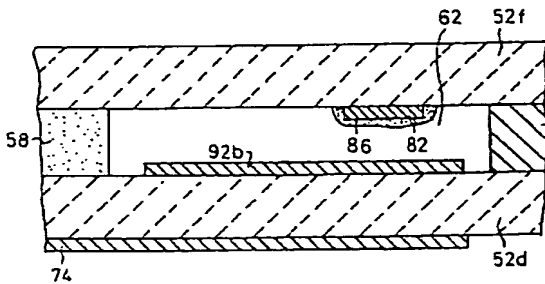
【図4】

FIG. 4



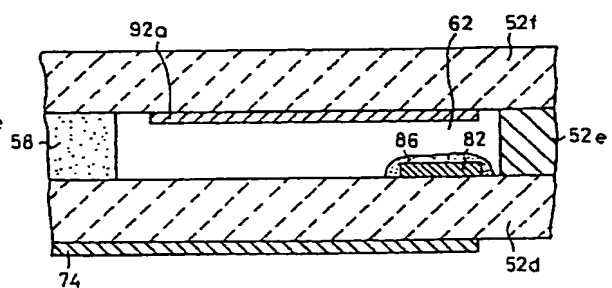
【図5】

FIG. 5



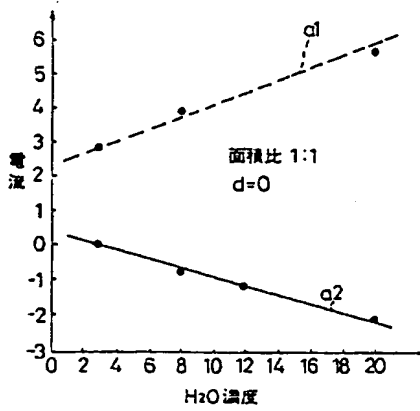
【図6】

FIG. 6



【図 7】

FIG. 7A



【図 8】

FIG. 8

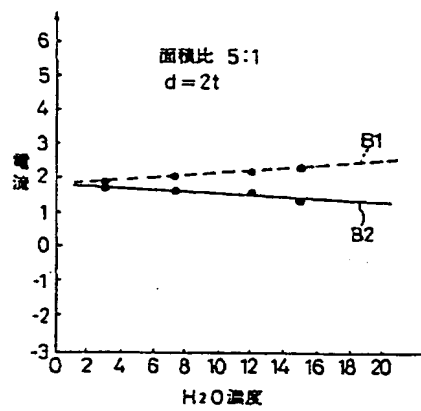
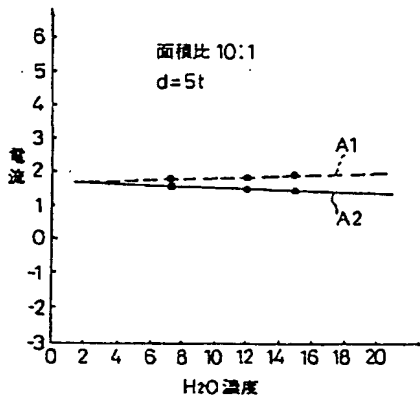
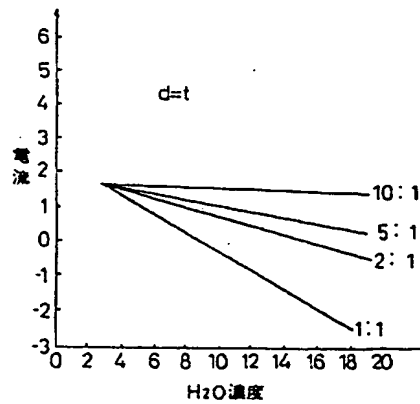


FIG. 7B



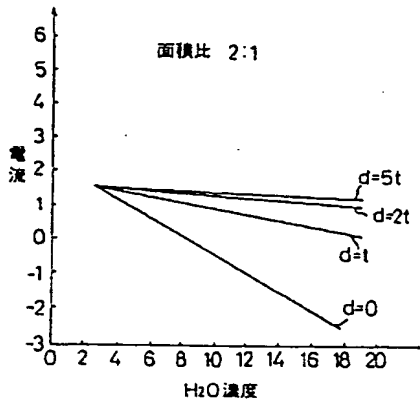
【図 10】

FIG. 10



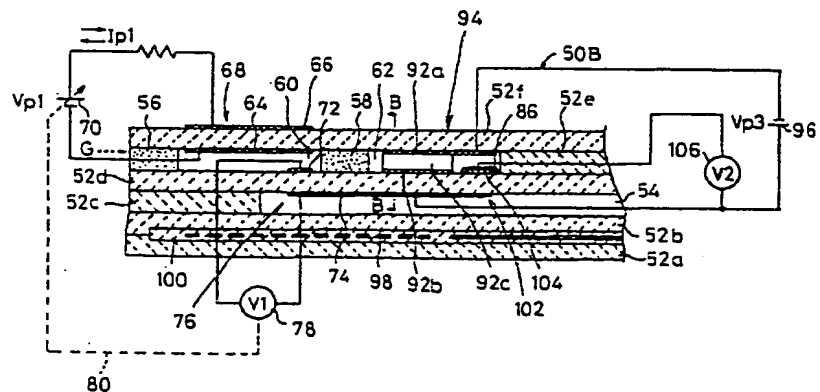
【図 9】

FIG. 9



【図 11】

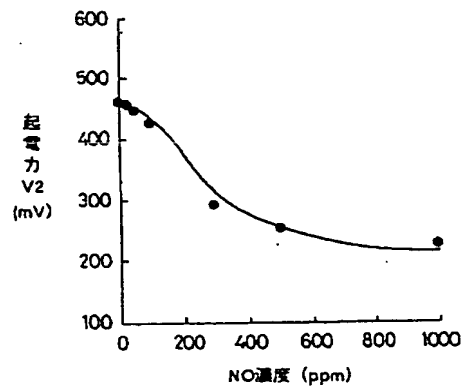
FIG. 11





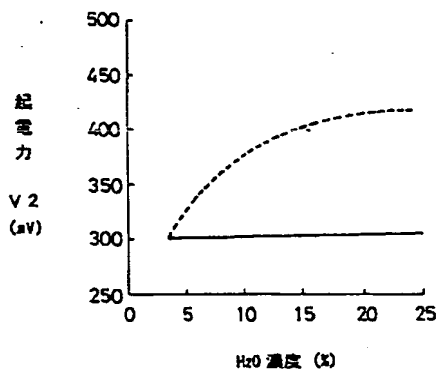
【図12】

FIG.12



【図13】

FIG.13



&lt;測定条件&gt;

ベースガス : NO-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-N<sub>2</sub>系

NO=300 ppm

O<sub>2</sub>=0.3%

ガス流量 : 500 cc/min

素子温度 : 700 °C

V1 : 300 mV

Vo1 : 460 mV

【図14】

FIG.14

